

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

文献4  
(11) 特許出願公開番号  
特開2000-188111  
(P2000-188111A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B 4 J 1 0 0
8/10		8/10	5 H 0 1 8
// C 0 8 F 214/26		C 0 8 F 214/26	5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-365139

(22) 出願日 平成10年12月22日 (1998. 12. 22)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 下平 哲司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 出力密度が高くかつ電池特性の経時劣化の少ない固体高分子電解質型燃料電池の提供。

【解決手段】 空気極は触媒と含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂とを含有してなり、該イオン交換樹脂は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位、スルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位及び官能基を有しないパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位を含む共重合体からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】触媒とイオン交換樹脂とを含有するガス拡散電極が燃料極及び空気極とされ、膜状固体高分子電解質の片面に前記燃料極が、もう一方の面に前記空気極が、それぞれ配置された固体高分子電解質型燃料電池において、前記空気極に含有される前記イオン交換樹脂は、下記重合単位 A、下記重合単位 B 及び下記重合単位 C を含む共重合体からなるイオン交換樹脂であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

重合単位 A：テトラフルオロエチレンに基づく重合単位、

重合単位 B：スルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位、

重合単位 C：イオン交換基又はその前駆体の基を有しないパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位。

【請求項 2】前記共重合体には、前記重合単位 B と前記重合単位 C とが含量で前記重合単位 A に対して 10～25 mol % 含まれる請求項 1 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】前記共重合体には、前記重合単位 B が、前記重合単位 A と前記重合単位 C との含量に対して 5 mol % 以上含まれる請求項 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】前記共重合体には、前記重合単位 C が、前記重合単位 A と前記重合単位 B との含量に対して 2 mol % 以上含まれる請求項 3 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。固体高分子電解質型燃料電池は、かつてジェミニ計画及びバイオサテライト計画で宇宙船に搭載されたが、当時の電池出力密度は低かった。その後、より高性能のアルカリ型燃料電池が開発され、現在のスペースシャトルに至るまで宇宙用にはアルカリ型燃料電池が採用されている。

【0003】ところが、近年技術の進歩により固体高分子電解質型燃料電池が再び注目されている。その理由として次の 2 点が挙げられる。(1) 固体高分子電解質として高導電性の膜が開発された。(2) ガス拡散電極層に用いられる触媒をカーボンに担持し、さらにこれをイオン交換樹脂で被覆することにより、きわめて大きな活性が得られるようになった。

【0004】そして、固体高分子電解質型燃料電池の電極・固体高分子電解質膜接合体（以下、単に接合体という）の製造方法に関して多くの検討がなされている。現

在検討されている固体高分子電解質型燃料電池は、作動温度が 50～120℃と低いため、排熱が燃料電池の補機動力等に有効利用しがたい欠点がある。これを補う意味でも固体高分子電解質型燃料電池は、特に高い出力密度が要求されている。また実用化への課題として、燃料及び空気利用率の高い運転条件下でも高エネルギー効率、高出力密度が得られる接合体の開発が要求されている。

【0005】低作動温度かつ高ガス利用率の運転条件では、特に水が生成する空気極において水蒸気の凝縮による電極多孔体の閉塞（フラディング）が起こりやすい。長期にわたり安定な特性を得るためには、フラディングが起こらないように電極の撥水性を確保するが必要である。低温で高出力密度が得られる固体高分子電解質型燃料電池では特に重要である。

【0006】電極の撥水性を確保するには、電極中で触媒を被覆するイオン交換樹脂のイオン交換容量が小さい、すなわちイオン交換樹脂中のイオン交換基の含有率が低いことが有効である。しかし、この場合にはイオン交換樹脂は含水率が低いため導電性が低くなり、電池性能が低下する。さらに、イオン交換樹脂のガス透過性が低下するため、被覆したイオン交換樹脂を通して触媒表面に供給されるガスの供給が遅くなる。したがって、反応サイトにおけるガス濃度が低下して電圧損失が大きくなる、すなわち濃度過電圧が高くなって出力が低下する。

【0007】このため、触媒を被覆するイオン交換樹脂にはイオン交換容量の高い樹脂を用い、これに加えて、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE という。）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等のフッ素樹脂等を撥水化剤として電極、特に空気極中に含有させ、フラディングを抑制する試みがなされている（特開平 5-36418）。なお、本明細書において A/B 共重合体とは、A に基づく重合単位と B に基づく重合単位とからなる共重合体を示す。

【0008】しかし、十分に撥水化するために電極中の上記撥水化剤の量を多くすると、上記撥水化剤は絶縁体のため電極の電気抵抗が増大する。また、電極の厚さが厚くなるためガス透過性の悪化を招き、逆に出力が低下する問題がある。電極の導電性の低下を補うためには、例えば触媒の担体であるカーボン材料の導電性や触媒を被覆するイオン交換樹脂のイオン導電性を高めることが必要である。しかし、十分な導電性と十分な撥水性を同時に満足する電極は得るのは困難であり、高出力かつ長期的に安定な固体高分子型燃料電池を得ることは容易ではなかった。

【0009】また、フッ化ビッチを混合する方法（特開平 7-211324）、触媒担体をフッ素化処理する方法（特開平 7-192738）も提案されているが、触

媒表面をイオン交換樹脂により均一に被覆できない問題がある。また、電極の厚さ方向に対して撥水性に勾配を持たせる方法(特開平5-251086、特開平7-134993)も提案されているが、製造方法が煩雑である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】出力を高めるには、導電性及びガス透過性の観点から電極中に含まれる撥水化剤の量は少ない方がよい。また、触媒を被覆するイオン交換樹脂は、導電性が高くかつガスの透過性が高いことが電池性能を高めるうえで重要であり、交換基濃度が高いイオン交換樹脂が好ましい。しかし、交換基濃度の高いイオン交換樹脂を用いた場合、燃料ガスの透過性及び導電性は高く燃料電池の初期の出力は高くなるもののフラッシングが起りやすく、長期間使用すると出力の低下が起りやすい。

【0011】そこで、本発明は、導電性が高くかつ含有するイオン交換樹脂のガス透過性が高く、長期間使用しても高い撥水性を有する空気極を有することにより、長期間にわたって高出力を維持できる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、触媒とイオン交換樹脂とを含有するガス拡散電極が燃料極及び空気極とされ、膜状固体高分子電解質の片面に前記燃料極が、もう一方の面に前記空気極が、それぞれ配置された固体高分子電解質型燃料電池において、前記空気極に含有される前記イオン交換樹脂は、下記重合単位A、下記重合単位B及び下記重合単位Cを含む共重合体からなるイオン交換樹脂であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

重合単位A：テトラフルオロエチレンに基づく重合単位、

重合単位B：スルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位、

重合単位C：イオン交換基又はその前駆体の基を有しないパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位。

【0013】本発明において、空気極に含まれるイオン交換樹脂はスルホン酸基をイオン交換基として有する共重合体である。該共重合体はスルホン酸基に変換可能な $-SO_2F$ を有する樹脂からなる前駆体(以下、単に前駆体という。)を加水分解及び酸型化処理して得ることが好ましい。すなわち、前記共重合体に重合単位Bを含有させる方法として、 $-SO_2F$ を有するパーフルオロビニルエーテルを原料として共重合させて前駆体を合成し、この前駆体を加水分解及び酸型化処理することが好ましい。

【0014】この $-SO_2F$ を有するパーフルオロビニルエーテルとしては、 $CF_2=CF-(OCF_2CFX)-O-O-(CF_2)-SO_2F$ で表されるパーフルオロ

ビニルエーテル化合物(式中、 $m$ は0~3の整数、 $n$ は1~12の整数、 $p$ は0又は1であり、 $X$ はF又はCF<sub>3</sub>である。)が好ましい。上記パーフルオロビニルエーテル化合物の好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる。ただし、下記式中、 $q$ は1~8の整数、 $r$ は1~8の整数、 $s$ は1~3の整数を示す。

【0015】

【化1】 $CF_2=CF(O-CF_2-CF_2)_m-SO_2F$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_n-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_p-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_q-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_r-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_s-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ 。

【0016】また、本発明において、空気極に含まれるイオン交換樹脂に含まれる重合単位Cは、スルホン酸基、ホスホン酸基等のイオン交換基又は加水分解等によりイオン交換基となりうる基(イオン交換基の前駆体の基)を有しない。重合単位Cとしては、 $CF_2=CF-(OCF_2CF_2Y)_t-O-R'$ で表されるパーフルオロビニルエーテル化合物に基づく重合単位が好ましい。ただし、式中、 $t$ は0~3の整数であり、 $Y$ はF又はCF<sub>3</sub>である。 $R'$ は直鎖又は分岐鎖の $C_nF_{2n+1}$ で表されるパーフルオロアルキル基( $1 \leq n \leq 12$ )である。

【0017】 $CF_2=CF-(OCF_2CF_2Y)_t-O-R'$ で表されるパーフルオロビニルエーテル化合物の好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる。ただし、下記式中、 $v$ は1~8の整数、 $w$ は1~8の整数、 $x$ は1~3の整数を示す。

【0018】

【化2】 $CF_2=CF(O-CF_2-CF_2)_m-CF_2=CF_2$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_n-O-CF_2-CF_2-CF_2=CF_2$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_p-O-CF_2-CF_2-CF_2=CF_2$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_q-O-CF_2-CF_2-CF_2=CF_2$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_r-O-CF_2-CF_2-CF_2=CF_2$ 、  
 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2)_s-O-CF_2-CF_2-CF_2=CF_2$ 。

【0019】本発明において、空気極に含まれるイオン交換樹脂は、重合単位A、重合単位B及び重合単位Cを含む共重合体からなるが、該共重合体には、上記重合単位A、B及びCに加えて、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンのようなフルオロオレフィンに基づく重合単位や、エチレン、塩化ビニリデン等の非フッ素系オレフィンに基づく重合単位が、イオン交換樹脂を構成する全重合単位に対して10mol%以下であれば含まれていてもよい。

【0020】前駆体は、 $-SO_2F$ が例えばNaOHやKOH等の水溶液により加水分解された後、塩酸や硫酸等の水溶液により酸型化され酸型樹脂に変換される。例えばKOH水溶液により加水分解される場合は $-SO_2F$ が $-SO_3K$ に変換され、その後Kイオンがプロトンに置換されることで目的のイオン交換樹脂が得られる。また、加水分解と酸型化処理は同時に行ってもよい。

【0021】空気極に含まれるイオン交換樹脂において、重合単位Bと重合単位Cとは、その含量(mol%)

が、重合単位Aに対して10~25mol%となるように含まれることが好ましい。10mol%未満である  
と、イオン交換樹脂は含水率が低くなるため、導電性が  
低くなり、ガス透過性も低くなる。そのため、電極は高  
抵抗化したり過電圧が高くなる。また25mol%を超  
えると、イオン交換樹脂は含水率が高くなりすぎ、膨潤  
し濡れ性が増大する。そのため、水によって空気極の細  
孔が閉塞されやすく、フラッディングが起こりやすい。

【0022】空気極では燃料電池の反応にともなう水  
が生成するので、特にイオン交換樹脂の含水率の増大が  
問題となる。また、空気極に連続的に供給されるガス  
は、過度の乾燥を防ぐため通常加湿されているので、湿  
潤ガスによるイオン交換樹脂の含水率の増大も考慮しな  
ければならない。重合単位Aに対する重合単位Bと重合  
単位Cとの合量は、特に12~22mol%、さらには  
15~20mol%含まれることが好ましい。

【0023】さらに、空気極に含まれるイオン交換樹脂  
には、重合単位Bが、重合単位Aと重合単位Cとの合量  
に対して5mol%以上であることが好ましい。5mol  
%未満では、プロトンを伝導する役割を有するイオン  
交換基の単位重量あたりの含有量が少なく、イオン交換  
樹脂の抵抗が高くなる。

【0024】また、空気極に含まれるイオン交換樹脂に  
は、重合単位Cが、重合単位Aと重合単位Bとの合量に  
対して2mol%以上含まれることが好ましい。重合単  
位Cは、イオン導電性を高める役割は小さい。

【0025】しかし、触媒を被覆するイオン交換樹脂を  
透過するガスは、イオン交換樹脂の含水部分を透過する  
ことに加えて、イオン交換樹脂内のエーテル結合の部分  
も透過すると考えられる。重合単位Cは、イオン交換樹  
脂内のエーテル結合部分を増やし、ガス透過性を高める  
目的でイオン交換樹脂中に含まれている。したがって、  
その含有率が低すぎるとガス透過性の向上による濃度過  
電圧の低減効果が認められない。重合単位Cは、重合単  
位Aと重合単位Bとの合量に対して5mol%以上であ  
ることが特に好ましい。

【0026】一方、本発明における燃料極に含まれるイ  
オン交換樹脂は特に限定されないが、含フッ素カーボ  
ンスルホン酸型イオン交換樹脂が好ましい。燃料極には  
空気極と同様に重合単位A、重合単位B及び重合単位C  
を含む共重合体からなるイオン交換樹脂を使用すること  
もできる。

【0027】燃料極では、燃料電池の反応にともなう  
水が生成することはないので、空気極に比べれば、重合  
単位B及び重合単位Cの含有率が高くてもよい。気相か  
ら触媒粒子へのスムーズな燃料ガス供給を確保するに  
は、上記含有率は高いほうがよく、さらに特に重合単位  
Bの含有率が高いことが好ましい。

【0028】本発明における燃料極及び空気極に含ま  
れる触媒とイオン交換樹脂とは、重量比で触媒：上記イ

ン交換樹脂=0.40:0.60~0.95:0.05  
であることが、電極の導電性と撥水性の観点から好まし  
い。なお、ここでいう触媒は、カーボンなどの担体に担  
持された担持触媒の場合は該担体の重量を含むものとし  
る。

【0029】本発明において、空気極及び燃料極（以  
下、まとめて電極という。）は、イオン交換樹脂及び触  
媒を溶媒に溶解又は分散した液（以下、電極形成用の液  
という）を噴霧、塗布、濾過等の公知の方法により形成  
できる。電極は、イオン交換膜上に直接形成してもよい  
し、カーボンペーパー等からなる集電体上に層状に形成  
した後にこれをイオン交換膜と接合してもよい。カーボ  
ンペーパーのかわりにカーボンとフッ素樹脂からなるカー  
ボン層をカーボン繊維織布上に形成したシートを用い  
てもよい。また、別途用意した平板上に電極を形成し、  
これをイオン交換膜に転写してもよい。電極をイオン交  
換膜上に直接形成しない場合は、公知のホットプレス  
法、接着法（特開平7-220741、特開平7-25  
4420）等によりイオン交換膜と接合する。

【0030】上記電極形成用の液の粘度は、電極の形成  
方法により好ましい範囲が異なり、数十cP程度の分散  
液状のものから2万cP程度のペースト状のものまで、  
広い粘度範囲のものが使用できる。粘度を調節するため  
に、電極形成用の液には増粘剤や希釈溶媒が含まれてい  
てもよい。増粘剤としてはエチルセルロース、メチルセ  
ルロースやセロソルブ系のものが使用できるが、除去操  
作を必要とするので用いない方が望ましい。希釈溶媒と  
してはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール  
等のアルコール類、フルオロカーボン類、ヒドロフル  
オロカーボン類、ヒドロクロロフルオロカーボン類、水  
等が使用できる。

【0031】本発明において、電極、特に空気極には撥  
水化剤が含まれると、さらにフラッディングに対する抑  
制効果が高まるので好ましい。撥水化剤としては、例え  
ば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレ  
ン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ  
（アルキルビニルエーテル）共重合体、PTFE等が使  
用できる。また、溶媒に溶解できる含フッ素樹脂は、電  
極を撥水化处理しやすいので好ましい。

【0032】撥水化剤は通常、電極中に0.01~30  
重量%含まれることが好ましいが、本発明における空気  
極では、従来に比べて絶縁物である撥水化剤の量が少量  
であっても従来と同等の撥水性が得られる。したがっ  
て、撥水化剤の添加による電極の抵抗上昇を最小限に抑  
制できるとともに、撥水化剤により電極の細孔が潰され  
るおそれも少ない。

【0033】本発明における膜状固体高分子電解質は特  
には限定されないが、例えば、スルホン酸基、ホスホン  
酸基又はフェノール系水酸基等を陽イオン交換基として  
有する樹脂からなることが好ましい。特に、含フッ素カ

ーボンスルホン酸型イオン交換樹脂からなることが好ましい。具体的には重合単位Aと重合単位Bとを含む共重合体からなる含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂が例示され、前記共重合体にはさらに重合単位Cが含まれていてもよい。

【0034】膜状固体高分子電解質は、熱流動性を有する前記樹脂の前駆体を熱プレス成形、ロール成形、押出し成形等の公知の方法で膜状に成形し、加水分解、酸型化処理し膜状固体高分子電解質が得られる。また、フッ素系陽イオン交換樹脂をアルコール等の溶媒に溶解した溶液から、溶媒キャスト法で得ることもできる。

【0035】さらに、膜状固体高分子電解質はスルホン酸基又はホスホン酸基等を有する炭化水素系樹脂又は部分フッ素化された炭化水素系樹脂等のイオン交換樹脂からなるものでもよい。具体的には例えば、スチレンをエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体にグラフト重合させた後、スルホン酸基をスチレンに基づく重合単位に導入した樹脂、ポリスルホンやポリエーテルエーテルケトン等をスルホン化した樹脂等からなるものでもよい。

【0036】また、膜状固体高分子電解質は、上記の陽イオン交換樹脂を補強材と複合化した膜からなるものでもよい。補強材としては、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体やテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの補強材はフィブリル状、織布状、不織布状又は多孔体の形態で用いられる。

【0037】膜状固体高分子電解質の厚さは、例えば10~300 $\mu\text{m}$ のものが使用される。10 $\mu\text{m}$ より薄いとピンホールが発生しやすくショートするおそれがある。300 $\mu\text{m}$ より厚いと膜の電気抵抗が高くなり燃料電池の出力特性が低下する。特に20~100 $\mu\text{m}$ の厚さが好ましい。

【0038】空気極に含まれるイオン交換樹脂は、重合単位Bに加えて、重合単位Cが含まれているため、燃料電池の反応にともなって水が生成しても樹脂は過度に膨潤せず濡れ性も高くない。そのため、生成水が排出されやすいためガスが拡散するパスを確保でき、またイオン交換樹脂はエーテル結合が多く含まれるためガス透過性が高い。したがって、燃料電池を大電流密度で使用しても電極のフラッシングが起りにくく、濃度過電圧を小さくできる。すなわち、ガスの拡散、供給が遅くて反応サイトにおけるガス濃度が低下することによる電圧損失を小さくできる。

【0039】

【実施例】以下に本発明を実施例(例1~5)及び比較例(例6~7)によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0040】ステンレス鋼製オートクレーブに、重合溶

媒として $\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)\text{CHClF}$ と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルと、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテニル)スルホンフルオリド、以下、PSVEという)及び $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、以下、PPVEという)とを仕込んだ。次いでオートクレーブ内を液体窒素で充分に脱気した後、テトラフルオロエチレン(以下、TFEという)を仕込んで70℃にて重合を開始した。重合中は系外からTFEを導入することによりオートクレーブ内の圧力を一定に保持した。10時間後に未反応のTFEをバージして重合を終了させ、得られたポリマー溶液をメタノールで凝集し、洗浄、乾燥させてTFE/PSVE/PPVE共重合体を得た。

【0041】ジメチルスルホキシド30重量%及びKOH15重量%を含む混合水溶液中でこの共重合体の加水分解を行い、水洗した後1Nの塩酸中に浸漬することでパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂を得た。

【0042】なお、重合開始剤の量、重合時の圧力及びPPVE濃度を調整することにより、各重合単位の含有率が表1の例1~7に示す値となるイオン交換樹脂7種類を合成した。また、燃料極側に用いるイオン交換樹脂は、空気極に用いた共重合体の重合方法においてPPVEを仕込まなかったこと以外は同じ方法により、TFE/PSVE共重合体(モル比で83:17)を合成した。これを空気極に用いた共重合体と同様の方法で加水分解した後、酸型化処理して使用した。

【0043】次に、白金が40重量%含まれるようにカーボンブラック粉末に白金を担持してなる触媒と、上記のように得られたイオン交換樹脂とを、重量比で3:1となるようにしてエタノール系溶媒に分散させ、空気極及び燃料極形成用の触媒ペーストとした。

【0044】燃料極、空気極ともに集電体としてはカーボンペーパー(商品名:TGP-H-060、東社製)を撥水化処理して用いた。またガス拡散層として、カーボンブラック粉末60重量%とPTFE粉末40重量%とからなる混合物を混練した後、圧延して厚さ100 $\mu\text{m}$ 、空隙率70%でPTFEがフィブリル化したシートを得て使用した。

【0045】燃料極、空気極ともに、触媒ペーストを上記ガス拡散層に塗布し、乾燥することで電極シートを形成した。このとき、触媒ペーストは、電極シートに含まれる白金の量が0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。電極シートは、燃料極、空気極ともに、有効電極面積が28 $\text{cm}^2$ となるように切り出した。

【0046】固体高分子電解質としてパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換膜(商品名:フレミオンHR、旭硝子社製、イオン交換容量1.1ミリ当量/グラ

ム乾燥樹脂、膜厚50 $\mu$ m)を使用した。\* 空気極及び燃料極は、触媒ペーストが塗布された面を内側に向けて対向させ、その間にイオン交換膜を挟み込んだ状態でホットプレスを行うことにより電極シートと膜を接合させ、接合体を作製した。

【0047】上記接合体を集電体であるカーボンペーパー2枚の間に挟んで測定セルに設置し、常圧(1at \*

\* a)、ガスは水素/空気系、セル温度80℃において0.5A/cm<sup>2</sup>の定電流にて連続運転を行い、随時セルの出力電圧を測定し、セルの出力電圧が初期値よりも50mV低下するのに要した日数を測定した。結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

	含有率(mol%)			初期のセル電圧値(V)	50mV低下する日数
	TFE	PSVE	PPVE		
例1	81	14	5	0.67	146日
例2	76	10	14	0.66	162日
例3	84	9	7	0.64	186日
例4	86	4	20	0.63	198日
例5	66	9	25	0.65	83日
例6	78	22	0	0.67	13日
例7	89	11	0	0.60	135日

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、空気極に含有されるイオン交換樹脂は湿潤ガスや生成水によって膨潤しにくく、含水率が高くなく、かつガス透過性が高いので、フラ※

※ ッディングによる電圧低下が抑制される。したがって、出力密度が高くかつ出力特性の経時劣化の少ない固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AC26P AE38Q AE38R AE39R  
BA02Q BA02R BA57Q BB12Q  
BB13Q BB13R BB18R CA05  
CA06 JA16  
5H018 AA02 AA06 AS02 AS03 BB06  
BB08 DD06 DD08 EE03 EE05  
EE17 EE19 HH05  
5H026 AA02 AA06 CX03 CX04 CX05  
EE02 EE05 EE18 EE19 HH05